

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-522832

(P2004-522832A)

(43) 公表日 平成16年7月29日(2004.7.29)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 08 L 67/02	C O 8 L 67/02	4 J O O 2
C 08 L 23/16	C O 8 L 23/16	
//(C 08 L 67/02	C O 8 L 67/02	
C 08 L 23:16	C O 8 L 23:16	
C 08 L 33:04)	C O 8 L 33:04	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁)		

(21) 出願番号	特願2002-556659 (P2002-556659)	(71) 出願人	503220392
(86) (22) 出願日	平成14年1月7日 (2002.1.7)		ディーエスエム アイピー アセッツ ビー・ブイ・
(85) 翻訳文提出日	平成15年7月9日 (2003.7.9)		オランダ国, 6411 テーイー ヘーレン, ヘット オーバールーン 1
(86) 国際出願番号	PCT/NL2002/000006	(74) 代理人	100085545
(87) 国際公開番号	W02002/055599		弁理士 松井 光夫
(87) 国際公開日	平成14年7月18日 (2002.7.18)	(72) 発明者	ウィレムス, エドウィン
(31) 優先権主張番号	09/756,290		オランダ国, 6136 ビーブイ シッタルド, ロラントスウェヒ 8
(32) 優先日	平成13年1月9日 (2001.1.9)	(72) 発明者	サディ, モハマッド, レザ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国, マサチューセッツ州 01453, レオミンスター, ホランド ウッズ ロード 70
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物及びそれから作られた成形品

(57) 【要約】

本発明は、ポリプロピレンポリマー及び少なくとも部分的に動的加硫されたゴムに基づいた動的加硫された熱可塑性エラストマー(a)、熱可塑性ポリエステルブロックコポリマー(b)及び相溶化剤(c)を含むところの熱可塑性エラストマー組成物に関する。ゴムは好ましくはEPDM又はEPMコポリマーであることが好ましい。熱可塑性ポリエステルブロックコポリマーは好ましくはポリエーテルエステルブロックコポリマーである。本発明に従う熱可塑性エラストマー組成物は例えば、20～80部の(a)、80～20部の(b)及び1～40部の(c)を含み、ここで、(a+b+c)の合計は100部である。本発明に従う熱可塑性エラストマー組成物はまた、該熱可塑性エラストマー組成物を含む成形品に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

- a.ポリプロピレンポリマー及び少なくとも部分的に動的加硫されたゴムを含む動的加硫された熱可塑性エラストマー
b.熱可塑性ポリエステルブロックコポリマー
c.相溶化剤
を含むことを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】

20～80部の(a)、80～20部の(b)及び1～40部の(c)を含むことを特徴とする請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物(ここで、(a+b+c)の合計が100部である)。

10

【請求項3】

30～70部の(a)、70～30部の(b)及び5～20部の(c)を含むことを特徴とする請求項1又は2記載の熱可塑性エラストマー組成物(ここで、(a+b+c)の合計が100部である)。

【請求項4】

ポリプロピレンポリマーがプロピレンホモポリマー又はコポリマーであることを特徴とする請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項5】

ゴムがEPDM又はEPMコポリマーであることを特徴とする請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項6】

少なくとも部分的に動的加硫されたゴムが80%より高いゲル含有量を有することを特徴とする請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。

20

【請求項7】

少なくとも部分的に動的加硫されたゴムが95%より高いゲル含有量を有することを特徴とする請求項6記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項8】

熱可塑性ポリエステルブロックコポリマーがポリエーテルエステルブロックコポリマーであることを特徴とする請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項9】

相溶化剤が官能性化されたポリマーであることを特徴とする請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。

30

【請求項10】

官能性化されたポリマーがエポキシ又は酸官能性化されたポリマーであることを特徴とする請求項9記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項11】

エポキシ官能性化されたポリマーがエポキシ官能性化されたオレフィンポリマーであることを特徴とする請求項10記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項12】

請求項1～11のいずれか一つに記載の熱可塑性エラストマー組成物を含む成形品。

【請求項13】

基材部品及び、請求項1～11のいずれか一つに記載の熱可塑性エラストマー組成物を含む部品を含み、それによって該複数の部品が接着されているところの成形品。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性エラストマー組成物及びそれから作られた成形部品に関する。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性エラストマー組成物は、なかんずく、Polymer Blends, 第2巻: Performance, D.R. Paul 及びC.B. Bucknallにより編集, ISBN 0-471-35280-2, 2000から公知

50

である。この記事は、熱可塑性ポリマー及び微細な粒子の形状において該熱可塑性ポリマーの連続相中に分散されているところの動的加硫されたゴムに基づいた熱可塑性エラストマーを開示している。そのような熱可塑性エラストマー、熱可塑性加硫物(以下、本明細書においてTPVsと呼ばれる)は、エラストマーの多くの性質を有しており、かつなかならず、熱可塑性ポリマーとして処理され得る。

【0003】

最も広範の使用されるTPVsは、熱可塑性ポリマーとしてポリオレフィンを有する。従って、これらのTPVsは非極性基材にのみ接着し、かつそれらは極性基材に接着せず、又は接着は困難である。該接着を改善するために、基材がしばしば前処理される。工業的に使用される前処理法は基材に依存し、かつ例えば、クロム酸エッチング、オゾン処理、UV照射、プライマーコーティング又はプラズマ処理であり得る。しかし、これらの前処理は高価であり、有害な基材を使用し、生成物分解をもたらし、かつ環境危険性を含む。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、極性及び非極性基材に本質的に良好な接着を示す一方、上記の欠点を有しないところの熱可塑性エラストマー組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

この目的は、

20

- a. ポリプロピレンポリマー及び少なくとも部分的に動的加硫されたゴムを含む動的加硫された熱可塑性エラストマー、
- b. 熱可塑性ポリエステルブロックコポリマー、
- c. 相溶化剤

のブレンドを含むところの熱可塑性エラストマー組成物による本発明に従って達成される。

【発明の効果】

【0006】

驚くべきことに、本発明に従う熱可塑性エラストマー組成物は、非極性及び極性基材の両方にとりわけ良好な接着を示し、それにより、基材の前処理を省略することができる。

30

【0007】

更なる利点は、熱可塑性エラストマー組成物が、比較的低い硬さ及び良好な機械的性質を伴って得られることである。更に他の利点は、本発明に従う熱可塑性エラストマー組成物が、いくつかの化学物質に対して良好な耐化学性を示すことである。更に他の利点は、本発明に従う組成物からの成形品が、非常に良好なグリップ性及び軟らかいタッチを示すことであり、それは、熱可塑性エラストマー組成物を、例えば、握りの製造のために非常に適するものにする。米国特許第5149589号明細書から、熱可塑性エラストマー及びコポリエステルを含む組成物は公知である。しかし、該組成物は、極性の基材に対する良好な接着のみを示している。該組成物は、化学物質に対する良好な耐性を有さない。更に、成形品は良好なグリップ性及び軟らかいタッチを有さない。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明に従う熱可塑性エラストマー組成物において使用される適切なポリプロピレンポリマーの例は、熱可塑性ポリプロピレンホモ-及びコポリマー又はそれらのブレンドである。例は、ポリプロピレンホモポリマー又は最大30%のポリエチレンを持つポリプロピレンコポリマー又はポリプロピレンと4~12個の炭素原子を持つアルファ-オレフィンとのコポリマーである。好ましくは、ポリプロピレンホモポリマーが使用される。ポリプロピレンは、アタクチック、イソタクチック、シンジオタクチック又はそれらの物理的かつ化学的混合物であり得る。術語化学的混合物は、ポリプロピレンが、アタクチック、イソタクチック又はシンジオタクチック構造を分子鎖に沿ってランダム又はブロック状で有し得る

50

ことを意味する。ポリプロピレンホモポリマーは直鎖又は分枝であり得る。ポリプロピレンのメルトフローインデックス(MFI)(ISO基準1133(230℃; 2.16kg荷重)に従う)は好ましくは0.3~50、より好ましくは20未満である。

【0009】

本発明に従う熱可塑性エラストマー組成物において使用され得るところのゴムの例は、動的加硫のために適しているところのゴムである。そのようなゴムの例は、エチレン-プロピレンコポリマー(以下において、EPMと呼ばれる)、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(以下において、EPDMと呼ばれる)、スチレンブタジエンゴム、ニトリルブタジエンゴム、イソブテン-イソプレンゴム、スチレン-エチレン/スチレン-ブタジエンブロックコポリマー、ブチルゴム、イソブチレン-p-メチルスチレンコポリマー又は臭素化されたイソブチレン-p-メチルスチレンコポリマー、天然ゴム又はこれらのブレンドである。好ましくは、EPDM又はEPMがゴムとして使用される。最も好ましくは、EPDMがゴムとして使用される。EPDMは好ましくは、50~70重量部のエチレンモノマー単位、48~30重量部のアルファ-オレフィンから生ずるモノマー単位、及び2~12重量部の非共役ジエンから生ずるモノマー単位を含む。アルファ-オレフィンとして好ましくはプロピレンが使用される。非共役ジエンとして、好ましくはジシクロペンタジエン(DCPD)、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)又はビニルノルボルネン(VNB)が使用される。

10

【0010】

ゴムの動的加硫は、例えば、硫黄、硫黄化合物、金属酸化物、マレイミド、フェノール樹脂又はパーオキシドのような適切な加硫剤の存在下に実行される。これらの加硫系は、現在の技術水準から公知であり、かつ米国特許第5100947号明細書に開示されている。加硫剤としてシロキサン化合物、例えば、ヒドロシラン又はビニルアルコキシシランを使用することがまた可能である。本発明に従う熱可塑性エラストマー組成物は好ましくは、加硫剤としてのフェノール樹脂、シロキサン又はパーオキシドの助けにより加硫される。加硫の度合は、ゲル含有量により表現され得る。この方法は、米国特許第5100947号明細書に開示されている。

20

【0011】

本発明に従う熱可塑性エラストマー組成物中のゴムは、少なくとも部分的に加硫され、かつ例えば、60~100%の間のゲル含有量を有する。より好ましくは、ゴムは80~100%の間のゲル含有量を有する。最も好ましくは、ゴムは、十分に加硫され、かつ95%を超えるゲル含有量を有する。

30

【0012】

本発明に従う熱可塑性エラストマー組成物に使用されるポリエステルブロックコポリマーは好ましくは、可とう性ポリマーセグメントの軟質ブロックと非可とう性ポリマーセグメントの硬質ブロックとから成る。

【0013】

可とう性ポリマーセグメントの軟質ブロックは例えば、400~6000グラム/モルの分子質量を有し、好ましくはそれらは、500~3000グラム/モルの分子質量を有する。軟質ブロックの例は、脂肪族ポリエーテルセグメント又は脂肪族ポリエステルセグメントである。脂肪族ポリエステルセグメントの例は、ポリブチレンアジペートセグメント又はポリカプロラクトンセグメントである。脂肪族ポリエーテルセグメントの例は、例えば、ポリエチレン-オキシドグリコールセグメント、ポリプロピレン-オキシドグリコールセグメント、ポリテトラメチレン-オキシドグリコールセグメント、又はエチレンオキシド-末端のポリプロピレン-オキシドグリコールセグメントのようなポリアルキレン-オキシドグリコールセグメントである。

40

【0014】

好ましくは、脂肪族ポリエーテルセグメントが、ポリエステルブロックコポリマーにおける軟質ブロックとして使用される。より好ましくは、エチレンオキシド-末端のポリプロピレン-オキシドグリコールセグメント又はポリテトラメチレン-オキシドグリコールセグメントが使用される。

50

【0015】

ポリエステルブロックコポリマーにおける硬質ブロックは好ましくは、少なくとも一つのアルキレングリコール及び少なくとも一つの芳香族ジカルボン酸又はそれらのエステルの繰り返し単位から成る。アルキレン基は通常2~6個の炭素原子、好ましくは2~4個の炭素原子を含む。例は、エチレングリコール、プロピレングリコール又はブチレングリコールである。好ましくは、プロピレングリコール又はブチレングリコールが使用される。より好ましくは、ブチレングリコールが使用される。芳香族ジカルボン酸の例は、テレフタル酸、イソフタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸又は4, 4-ジフェニルジカルボン酸である。硬質ポリエステルブロックの例は、ポリエチレンテレフタレートセグメント、ポリプロピレンテレフタレートセグメント、又はポリブチレンテレフタレートセグメントである。好ましくは、ポリブチレンテレフタレートセグメントが硬質ポリエステルブロックとして使用される。 10

【0016】

ポリエステルブロックコポリマーにおける軟質と硬質ブロックとの間の比は通常、広い限度内で変化し得るが、とりわけ、ポリエステルブロックコポリマーの所望の硬さに照らして選ばれる。硬さは通常、20~80Shore Dで変化し得る。

【0017】

最も好ましくは、ポリエステルブロックコポリマーは、ポリブチレンテレフタレートセグメントから誘導された硬質ブロック及びポリテトラメチレン-オキシドグリコールセグメント又はエチレンオキシド-末端のポリプロピレン-オキシドグリコールセグメントから誘導された軟質ブロックを持つブロックコポリマーである。 20

【0018】

ポリエステルブロックコポリマーは更に、慣用の添加剤、例えば、安定剤、着色剤、加工助剤又は難燃剤化合物を含み得る。

【0019】

ポリエステルブロックコポリマーの例及び製造は、なかんずく、Handbook of Thermoplastics, O. Olabishi刊, 第17章, Marcel Dekker Inc., New York 1997年, ISBN 0-8247-9797-3, Thermoplastic Elastomers, 第2版, 第8章, Carl Hanser Verlag(1996年) ISBN 1-56990-205-4、及びEncyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第12巻, Wiley & Sons, New York(1988年), ISBN 0-471-80944, 第75~117ページ及びそこに与えられた引例に開示されている。 30

【0020】

本発明に従う熱可塑性エラストマー組成物における相溶化剤(c)は、動的加硫された熱可塑性エラストマー(a)及び熱可塑性ポリエステルブロックコポリマー(b)の両者と相溶し得る。

【0021】

本発明に従う熱可塑性エラストマー組成物に使用され得るところの相溶化剤は、例えば、エポキシ又は酸官能化されたポリマーのような官能化されたポリマーである。好ましくは、エポキシ又は酸官能化されたポリマーは、エポキシ又は酸官能化されたオレフィンポリマーである。エポキシ官能化されたオレフィンポリマーの例は、エチレン-グリシジルメタクリレート若しくはエチレン-グリシジルアクリレートのコポリマー又はエチレン-グリシジルメタクリレート-アクリレートのターポリマー又はグリシジルメタクリレート官能化されたポリエチレン又はグリシジルメタクリレート官能化されたアクリレートターポリマーである。酸官能化されたオレフィンポリマーの例は、無水マレイン酸官能化されたオレフィンポリマー、例えば、無水マレイン酸官能化されたポリプロピレン又は無水マレイン酸官能化されたポリエチレンである。好ましくは、エポキシ官能化されたオレフィンポリマーが、本発明に従う熱可塑性組成物における相溶化剤として使用される。 40

【0022】

本発明に従う熱可塑性エラストマー組成物は例えば、20~80部の(a)、80~20部の(b)及び1~40部の(c)を含み、(a+b+c)の合計が100部である。 50

【0023】

好ましくは、本発明に従う熱可塑性エラストマー組成物は、30~70部の(a)、70~30部の(b)及び5~20部の(c)を含み、(a+b+c)の合計が100部である。

【0024】

本発明に従う熱可塑性エラストマー組成物は任意的に、他の慣用の添加剤を含む。そのような添加剤の例は、強化及び非強化フィラー、可塑性、酸化防止剤、安定剤、オイル、帯電防止剤、ワックス、発泡剤、顔料、難燃剤及び他の公知の剤であり、かつRubber World Magazine Blue Book、及びGaetherら、Plastics Additives Handbook(Hanser 1990年)に開示されている。使用され得るところのフィラーの例は、炭酸カルシウム、クレー、シリカ、タルク、二酸化チタン、及び炭素である。添加され得るところのオイルは、石油フラクションから得られたパラフィン油、ナフテン油又は芳香族油である。 10

【0025】

本発明に従う熱可塑性組成物に任意的に加えられ得るところの他の添加剤は、例えば、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸化物又はハイドロタルサイトのようなLewis塩基である。

【0026】

該添加剤は、TPVの製造の間、又は本発明に従う熱可塑性エラストマー組成物の製造の間、又は両者の間に加えられ得る。加えられるべき添加剤の量は当業者に公知である。

【0027】

熱可塑性エラストマー組成物は、二つの引き続く段階を経て製造され得るが、しかしまた一つの段階で製造されることもできる。もし、熱可塑性エラストマー組成物が、二つの引き続く段階において製造されるなら、第一段階において、TPVが、例えば、Brabenderブレンダーにおいて、ポリプロピレンポリマー、ゴム及び当業者により慣用的に使用される他の添加剤をブレンドすることにより製造されるであろう。これらの成分が適切に分散された後、加硫剤が、動的加硫を開始するために加えられる。このブレンドはTPVをもたらず。第二段階において、TPVは押出機に導入され、そしてポリエステルブロックコポリマー及び相溶化剤とブレンドされる。これら二つの段階は、別々の段階として独立して又は同一の装置において連続的に実行され得る。本発明に従う熱可塑性エラストマー組成物は、単一の段階で製造されることがまた可能であり、ここで、TPV、ポリエステルブロックコポリマー及び相溶化剤は、押出機に同時に導入され、そして当業者に慣用的に使用される添加剤と更にブレンドされる。第一段階においてTPVを製造することがまた可能である。そして、それは続いて、同一の押出機において相溶化剤とブレンドされる。次いで、得られたTPVマスターバッチは、ポリエステルブロックコポリマーとブレンドされ得る。 20 30

【0028】

本発明に従う熱可塑性エラストマー組成物は、例えば、スチレン-ブタジエン-スチレンゴム(SBS)、スチレン-エチレン/スチレン-ブタジエンブロックコポリマー(SEBS)、スチレン-プロピレン-スチレンターポリマー(SPS)、スチレン-イソプロピレン-スチレンターポリマー(SIPS)、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンターポリマー、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレン、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-無水マレイン酸コポリマー、ポリフェニレンオキシド、又はポリエチレンから選ばれる一つ以上のポリマーとブレンドされ得る。それは、例えば、合計組成物(a+b+c)の部に対して上記のポリマーの1~40部を加えることを含む。好ましくは、上記のポリマーの1~20部が、合計組成物(a+b+c)の部に対して加えられる。 40

【0029】

本発明はまた、本発明に従う熱可塑性エラストマー組成物を含むところの成形品に関する。本発明は特に、基材部品及び本発明に従う熱可塑性エラストマーを含む部品を含む成形品に関し、それによって該複数の部品が接着されている。本発明に従う熱可塑性エラストマー組成物は、極性及び非極性基材の両者にとりわけ良好な接着を示すことが分かった。好ましくは、本発明に従う熱可塑性エラストマー組成物と基材との間の接着は、基材が極 50

性であるとき及びそれが非極性であるときの両者において、結合破壊(cohesive failure)が生ずるようである。本発明に従う熱可塑性エラストマー組成物と基材との間の接着が熱可塑性エラストマー組成物より強いときに、結合破壊が生ずる。成形品は、当業者により慣用的に使用される加工方法を使用して製造され得る。例は、共押出し、二つ以上の成分のブロー成形、二つ以上の成分の射出成形、自動押出し、又は射出オーバーモールドイングである。

【0030】

本発明は、限定されるものではないが、次の実施例に関して説明される。

【0031】

実施例において使用された物質は下記のとおりである。

10

Arnitel(商標)EM400(38 Shore D コポリエステル、DSM)

Arnitel(商標)EM550(55 Shore D コポリエステル、DSM)

Arnitel(商標)EM630(63 Shore D コポリエステル、DSM)

TPV40(40 Shore A PP-EPDM-オイルTPV)

Lotader(商標)AX8840(GMA官能性化されたPE、Elf Atochem)

Lotader(商標)AX8860(エチレン、アクリル酸エステル及びグリシジルメタクリレート(GMA)のターポリマー、Elf Atochem)

Lotader(商標)AX8930(GMA官能性化されたアクリレートターポリマー、Elf Atochem)

【0032】

実施例における測定は下記の試験を使用して実行された。

20

硬さDIN 53505

機械的性質 ISO 37

圧縮永久歪 ISO 815

[実施例1]

【0033】

TPV40は、45%のEPDM、10%のPP、35%のパラフィン油、0.5%のフェノール樹脂、0.5%の塩化第一スズ及び0.5%の安定剤を250℃の熔融温度において40mmの同時回転式二軸スクリュウ押出機で熔融ブレンドすることにより製造される。

【0034】

第二段階において、熱可塑性エラストマー組成物が、230℃の熔融温度において30mmの同時回転式二軸スクリュウ押出機でTPV40を、コポリエーテルエステル(Arnitel(商標)EM400)及びエポキシ官能性化された相溶化剤(Lotader(商標)AX8860)と熔融ブレンドすることにより製造される。

30

【0035】

接着性は、220℃の温度で異なる基材(2mmのポリカーボネート、ABS及びポリプロピレン)の頂部に熱可塑性エラストマー組成物の1mm細片を共押出しすることにより試験された。共押出し後の接着性は、剥離強度を等級付けることにより評価され、そしてなし、乏しい又は強力な接着のいずれかとして分類され、かつ破壊のタイプは、接着(adhesive)又は結合(cohesive)のいずれかとして分類される。

【0036】

機械的性質及び接着性の結果は表1に示されている。

40

【0037】

比較例A

エポキシ官能性化された相溶化剤に代えて相溶化剤が使用されないことを以外は、実施例1と同一の手順が繰返された。機械的性質及び接着性は表1に示されている。

【0038】

比較例B

コポリエーテルエステルが加えられないこと以外は、実施例1と同一の手順が繰返された。機械的性質及び接着性は表1に示されている。

【0039】

50

比較例C

TPV-40が加えられないこと以外は、実施例1と同一の手順が繰返された。機械的性質及び接着性は表1に示されている。

【0040】

【表1】

表1

	A	B	C	1
組成				
Arnitel(商標)EM400	50%		90%	50%
TPV-40	50%	90%		40%
Lotader(商標)AX8860		10%	10%	10%
機械的性質				
硬さ [Shore A]	75	41	96	75
引張強度 [Mpa]	1.3	3.9	14.1	6.5
伸び [%]	95	310	510	330
PC への接着性	貧しい	なし	強力	強力
破壊のタイプ	接着	接着	結合	結合
ABS への接着性	貧しい	なし	強力	強力
破壊のタイプ	接着	接着	結合	結合
PP への接着性	貧しい	強力	なし	強力
破壊のタイプ	接着	結合	接着	結合

10

20

30

【0041】

表1から、比較例A、B及びCにおいて、極性及び非極性基材への接着性がないか又は乏しいことが明らかである。破壊のタイプは殆どの場合、結合に代わり接着である。実施例1において、極性及び非極性基材への非常に良好な接着性が見出されたと同時に、破壊のタイプは全ての場合において結合であった。

40

[実施例2、3、4、5及び6]

【0042】

TPV40は、45%のEPDM、10%のPP、35%のパラフィン油、0.5%のフェノール樹脂、0.5%の塩化第一スズ及び0.5%の安定剤を250℃の溶融温度において40mmの同時回転式二軸スクリュウ押出機で溶融ブレンドすることにより製造される。同一の押出し段階において、コポリエーテルエステル(Arnitel(商標)EM400)及びエポキシ官能性化された相溶化剤(Lotader(商標)AX8930)が異なる濃度で加えられる。

【0043】

接着性は、240℃の温度において、異なる基材(ポリカーボネート、ABS及びポリプロピレ

50

ン)の30×30×2mmの板の小さな側に熱可塑性エラストマー組成物の30×30×2mmの板を射出成形することにより試験される。最終の部品は60×60×2mmである。射出成形後の接着は、界面を横切って試験棒を切り出すこと、そして2K試験棒の機械的強度を測定することにより評価される。接着強度に加えて、破壊のタイプは接着又は結合のいずれかとして分類される。

【0044】

機械的性質及び接着性は表2に示されている。

【0045】

【表2】

表2

	2	3	4	5	6
組成					
Arnitel(商標)EM400	60	50	40	30	20
TPV-40	25	35	45	50	60
Lotader(商標)AX8930	15	15	15	20	20
機械的性質					
硬さ [Shore A]	80	75	68	63	55
引張強度 [Mpa]	7.9	6.7	5.0	4.7	4.0
伸び [%]	490	375	280	200	180
圧縮永久歪 72h/23°C [%]	29	30	30	31	31
圧縮永久歪 22h/70°C [%]	46	48	51	48	45
PC への接着性 [Mpa]	5.9	5.0	3.7	3.4	2.9
破壊のタイプ	結合	結合	結合	結合	結合
ABS への接着性 [Mpa]	5.1	4.3	3.1	2.6	2.1
破壊のタイプ	結合	結合	結合	結合	結合
PP への接着性 [Mpa]	5.6	4.9	3.8	3.7	3.1
破壊のタイプ	結合	結合	結合	結合	結合

【0046】

表2は、本発明に従う熱可塑性エラストマー組成物におけるArnitel(商標)EM400のより多い量の使用が、極性及び非極性基材の両者により強力な接着性をもたらすことを示している。

[実施例7、8及び9]

【0047】

TPV40は、45%のEPDM、10%のPP、35%のパラフィン油、0.5%のフェノール樹脂、0.5%の塩化第一スズ及び0.5%の安定剤を250°Cの溶融温度において40mmの同時回転式二軸スク

10

20

30

40

50

リュー押出機で溶融ブレンドすることにより製造される。同一の押出し段階において、エポキシ官能性化された相溶化剤(Lotader(商標)AX8930)が加えられる。

【0048】

第二段階において、熱可塑性エラストマー組成物が、230℃の溶融温度において30mmの同時回転式二軸スクルー押出機で(エポキシ官能性化された相溶化剤、Lotader(商標)AX8840を含む)TPV-40を、種々のコポリエーテルエステル(Arnitel(商標)EM400、EM550、EM630)と溶融ブレンドすることにより製造される。

【0049】

接着性は、240℃の温度で異なる基材(ポリカーボネート、ABS、ポリプロピレン、Arnitel(商標)EM550及びポリブチレンテレフタレート)の2mmの板に熱可塑性エラストマー組成物の2mm板を射出成形することにより試験される。射出成形後の接着性は、なし、乏しい又は強力な接着性として分類される。加えて、破壊のタイプは接着又は結合のいずれかとして分類される。

10

【0050】

機械的性質及び接着性質は表3に示されている。

【0051】

【表3】

表 3

	7	8	9
組成			
Arnitel(商標) EM400	50		
Arnitel(商標) EM550		50	
Arnitel(商標) EM630			50
TPV-40	40	40	40
Lotader(商標) AX8930	10	10	10
機械的性質			
硬さ [Shore A]	75	86	93
引張強度 [Mpa]	4.9	5.8	7.0
伸び [%]	370	300	220
PC への接着性	強力	強力	強力
破壊のタイプ	結合	結合	結合
ABS への接着性	強力	強力	強力
破壊のタイプ	結合	結合	結合
PBT への接着性	強力	強力	強力
破壊のタイプ	結合	結合	結合
Arnitel(商標) EM550 への接着性	強力	強力	強力
破壊のタイプ	結合	結合	結合
PP への接着性	強力	強力	強力
破壊のタイプ	結合	結合	結合

10

20

30

40

【0052】

表3は、機械的性質が種々のタイプのArnitel(商標)の使用により影響を受けることを示している。しかし、接着性は全ての基材のために強力である。全ての場合において、結合接着が得られる。

【産業上の利用可能性】

【0053】

本発明に従う熱可塑性組成物は、例えば、ドアプロファイル、ワイヤ及びケーブル、ホース、ダッシュボードフィルム、窓エンキャプレーション及びソフトタッチグリップに使用され得る。

50

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
18 July 2002 (18.07.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/055599 A2

- (51) International Patent Classification: C08L 23/00 (81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (21) International Application Number: PCT/NL02/00006 (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IL, IT, LU, MC, NL, PT, SI, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- (22) International Filing Date: 7 January 2002 (07.01.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/756,290 9 January 2001 (09.01.2001) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): DSM N.V. [NL/NL]; Het Overloon 1, NL-6411 TH Heerlen (NL).
- (72) Inventors: and
- (73) Inventors/Applicants (for US only): WILLEMS, Edwin [NL/NL]; Rolandsweg 8, NL-6136 BV Sittard (NL); SADEGH, Mohammad, Reza [US/US]; 70 Holland Woods Road, Leominster, MA 01453 (US).
- (74) Agent: DORRESTIJN, Antoon; DSM Patents & Trademarks, P.O. Box 9, NL-6160 MA Geleen (NL).
- Published:
without international search report and to be republished upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/055599 A2

(54) Title: THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION AND MOLDED ARTICLES MADE THEREOF

(57) Abstract: The subject invention relates to a thermoplastic elastomer composition that contains a dynamically vulcanized thermoplastic elastomer (a) on the basis of a polypropylene polymer and an at least partly dynamically vulcanized rubber, a thermoplastic polyester block copolymer (b) and a compatibilizer (c). The rubber is preferably an EPDM or EPM copolymer. The thermoplastic polyester block copolymer is preferably a polyether ester block copolymer. The thermoplastic elastomer composition according to the invention for instance contains 20-80 parts (a), 80-20 parts (b), and 1-40 parts (c), the sum of the parts (a+b+c) being 100. The thermoplastic elastomer composition according to the invention also relates to molded articles that contain the thermoplastic elastomer composition.

THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION
AND MOLDED ARTICLES MADE THEREOF

5

The invention relates to a thermoplastic elastomer composition and molded parts thereof.

A thermoplastic elastomer composition is known inter alia from
10 Polymer Blends, Volume 2: Performance, edited by D.R. Paul and C.B. Bucknall, ISBN 0-471-35280-2, 2000. This article describes thermoplastic elastomers on the basis of a thermoplastic polymer and a dynamically vulcanized rubber which is dispersed in a continuous phase of the thermoplastic polymer in the form of fine particles. Such thermoplastic elastomers, thermoplastic vulcanisates, hereinafter
15 called (TPV's), possess a number of properties of an elastomer and can be processed among other things as a thermoplastic polymer.
The most widely used TPV's have a polyolefin as thermoplastic polymer. As a consequence, these TPV's adhere only to apolar substrates and they do not adhere, or only with difficulty, to polar substrates. To improve the adhesion, the
20 substrate is often pretreated. Industrially used pretreatment methods are dependent on the substrate and may for instance be chromic acid etching, ozone treatment, UV irradiation, primer coatings or plasma treatment. However, these pretreatments are expensive, use hazardous substances, result in product degradation and involve environmental risks.

25 The aim of the present invention is to provide a thermoplastic elastomer composition that exhibits intrinsically good adhesion to polar and apolar substrates while it does not have the above-mentioned disadvantages.

This aim is achieved according to the invention with a thermoplastic elastomer composition that contains a blend of:

- 30 a. a dynamically vulcanized thermoplastic elastomer containing a polypropylene polymer and an at least partly dynamically vulcanized rubber
b. a thermoplastic polyester block copolymer
c. a compatibilizer.

35 It has, surprisingly, been found that the thermoplastic elastomer composition according to the invention exhibits particular good adhesion both to apolar and to polar substrates, whereby it is possible to leave out the

pretreatment of the substrate.

A further advantage is that the thermoplastic elastomer composition is obtained with a relatively low hardness and good mechanical properties. Yet another advantage is that the thermoplastic elastomer composition according to the invention shows a good chemical resistance towards several chemicals. Yet another advantage is that molded articles from the composition according to the invention show a very good grip and soft touch, which makes the thermoplastic elastomer composition very suitable for the production of for example hand grips. From US-A-5149589, a composition is known comprising a thermoplastic elastomer and a copolyester. However the composition only shows a good adhesion to polar substrates. The composition has no good resistance to chemicals. Moreover the molded articles have no good grip and soft touch.

Examples of suitable polypropylene polymers used in the thermoplastic elastomer composition according to the invention are thermoplastic polypropylene homo- and copolymers or blends thereof. Examples are polypropylene homopolymers or polypropylene copolymers with max 30 % polyethylene or copolymers of propylene and an alpha-olefin with 4-12 carbon atoms. Preferably the polypropylene homopolymer is used. The polypropylene may be atactic, isotactic, syndiotactic or a physical and chemical mixture thereof. The term chemical mixture means that the polypropylene may have atactic, isotactic or syndiotactic structures randomly or in blocks along the molecular chains. The polypropylene homopolymer may be linear or branched. The Melt flow index (MFI) of the polypropylene preferably is between 0.3 and 50; more preferably below 20 (according to ISO norm 1133 (230°C; 2.16 kg load)).

Examples of rubbers that can be used in the thermoplastic elastomer composition according to the invention are rubbers that are suitable for dynamic vulcanization. Examples of such rubbers are ethylene-propylene copolymers, hereinafter called EPM, ethylene-propylene-diene terpolymers, hereinafter called EPDM, styrene butadiene rubber, nitrile butadiene rubber, isobutene-isoprene rubber, styrene-ethylene/styrene-butadiene block copolymers, butyl rubber, isobutylene-p-methylstyrene copolymers or brominated isobutylene-p-methylstyrene copolymers, natural rubber or blends of these. Preferably, EPDM or EPM is used as rubber. Most preferably, EPDM is used as rubber. The EPDM preferably contains 50-70 parts by weight ethylene monomer

units, 48-30 parts by weight monomer units originating from an alpha-olefin and 2-12 parts by weight monomer units originating from a non-conjugated diene. As alpha-olefin use is preferably made of propylene. As non-conjugated diene use is preferably made of dicyclopentadiene (DCPD), 5-ethylidene-2-norbornene (ENB) or vinylnorbornene (VNB).

The dynamic vulcanization of the rubber is carried out in the presence of a suitable vulcanization agent such as for instance sulfur, sulfurous compounds, metal oxides, maleimides, phenol resins or peroxides. These vulcanization systems are known from the state of the art and are described in US-A-5100947. It is also possible to use siloxane compounds as vulcanization agent, examples are hydrosilane or vinylalkoxysilane. The thermoplastic elastomer composition according to the invention is preferably vulcanized with the aid of phenol resins, siloxanes or peroxides as vulcanization agent.

The degree of vulcanization can be expressed in terms of gel content. This method is described in US-A-5100947.

The rubber in the thermoplastic elastomer composition according to the invention is at least partly vulcanized and for instance has a gel content between 60 and 100%. More preferably, the rubber has a gel content between 80 and 100%. Most preferably, the rubber is fully vulcanized and has a gel content in excess of 95%.

The polyester block copolymer used in the thermoplastic elastomer composition according to the invention preferably consists of soft blocks of a flexible polymer segment and hard blocks of a non flexible polymer segment.

The soft blocks of the flexible polymer segments for instance have a molecular mass of 400-6000 g/mol; preferably they have a molecular mass of 500-3000 g/mol. Examples of soft blocks are aliphatic polyether segments or aliphatic polyester segments. Examples of aliphatic polyester segments are polybutylene adipate segments or polycaprolactone segments. Examples of aliphatic polyether segments are polyalkylene-oxide glycol segments such as for instance polyethylene-oxide glycol segments, polypropylene-oxide glycol segment, polytetramethylene-oxide glycol segments or ethylene oxide-terminated polypropylene-oxide glycol segments.

Preferably, an aliphatic polyether segment is used as soft block in the polyester block copolymer. More preferably, ethylene oxide-terminated polypropylene-oxide glycol segments or polytetramethylene-oxide glycol segments are used.

The hard blocks in the polyester block copolymer preferably

consist of repeating units of at least one alkylene glycol and at least one aromatic dicarboxylic acid or an ester thereof. The alkylene group generally contains 2-6 carbon atoms, preferably 2-4 carbon atoms. Examples are ethylene glycol, propylene glycol or butylene glycol. Preferably, use is made of propylene glycol or butylene glycol. More preferably, use is made of butylene glycol. Examples of aromatic dicarboxylic acids are terephthalic acid, isophthalic acid, 1,4-naphthalene dicarboxylic acid or 4,4'-diphenyl dicarboxylic acid. Examples of the hard polyester blocks are polyethylene terephthalate segments, polypropylene terephthalate segments or polybutylene terephthalate segments. Preferably, polybutylene terephthalate segments are used as hard polyester block.

The ratio between the soft and hard blocks in the polyester block copolymer can generally vary within wide limits, but is chosen in particular in light of the desired hardness of the polyester block copolymer. The hardness may generally vary between 20 and 80 Shore D.

Most preferably, the polyester block copolymer is a block copolymer with hard blocks derived from polybutylene terephthalate segments and soft blocks derived from polytetramethylene-oxide glycol segments or ethylene oxide-terminated polypropylene-oxide glycol segments.

The polyester block copolymer may further contain the customary additives such as stabilizers, colorants, processing aids or flame-retarding compounds.

Examples and the preparation of polyester block copolymers are described inter alia in Handbook of Thermoplastics, ed. O. Olabishi, Chapter 17, Marcel Dekker Inc., New York 1997, ISBN 0-8247-9797-3, in Thermoplastic Elastomers, 2nd Ed, Chapter 8, Carl Hanser Verlag (1996) ISBN 1-56990-205-4, and in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 12, Wiley & Sons, New York (1988), ISBN 0-471-80944, pp. 75-117 and the references given there.

The compatibilizer (c) in the thermoplastic elastomer composition according to the invention is compatible with both the dynamically vulcanized thermoplastic elastomer (a) and the thermoplastic polyester block copolymer (b).

Compatibilizers that can be used in the thermoplastic elastomer composition according to the invention are functionalized polymers such as for instance epoxy or acid functionalized polymers. Preferably the epoxy or acid functionalized polymers are epoxy or acid functionalized olefine polymers. Examples of epoxy functionalized olefine polymers are copolymers of ethylene-glycidyl methacrylate

or ethylene-glycidyl acrylate or terpolymers of ethylene-glycidyl methacrylate-acrylate or glycidyl methacrylate functionalized polyethylene or glycidyl methacrylate functionalized acrylate terpolymers. Examples of acid functionalized olefine polymers are maleic anhydride functionalized olefine polymers such as
5 maleic anhydride functionalized polypropylene or maleic anhydride functionalized polyethylene. Preferably, an epoxy functionalized olefin polymer is used as compatibilizer in the thermoplastic composition according to the invention.

The thermoplastic elastomer composition according to the invention for instance contains 20-80 parts (a), 80-20 parts (b) and 1-40 parts (c)
10 the sum of the parts (a+b+c) being 100.

Preferably, the thermoplastic elastomer composition according to the invention contains 30-70 parts (a), 70-30 parts (b) and 5-20 parts (c), the sum of the parts of (a+b+c) being 100.

The thermoplastic elastomer composition according to the
15 invention optionally contains other customary additives. Examples of such additives are reinforcing and non-reinforcing fillers, plasticizers, antioxidants, stabilizers, oil, antistatic agents, waxes, foaming agents, pigments, flame retardants and other known agents and are described in the Rubber World Magazine Blue Book, and in Gaether et al., *Plastics Additives Handbook*, (Hanser
20 1990). Examples of fillers that can be used are calcium carbonate, clay, silica, talc, titanium dioxide, and carbon. Examples of oil that can be added are paraffinic oil, naphthenic oil or aromatic oil obtained from petroleum fractions.
Another additive that can optionally be added to the thermoplastic composition according to the invention is a Lewis base such as for instance a metal oxide, a
25 metal hydroxide, a metal carbonate or hydrotalcite.

The additives can be added during the preparation of the TPV or during the preparation of the thermoplastic elastomer composition according to the invention or during both. The quantity of additive to be added is known to one skilled in the art.

30 The thermoplastic elastomer composition can be prepared via two successive steps but can also be prepared in one step. If the thermoplastic elastomer composition is prepared in two successive steps, in a first step the TPV will be prepared by blending the polypropylene polymer, the rubber and other additives customarily employed by one skilled in the art in for instance a
35 Brabender blender. After these components have been properly dispersed, the

vulcanization agent is added to initiate the dynamic vulcanization. This blend results in a TPV. In a second step the TPV is introduced into an extruder and blended with the polyester block copolymer and the compatibilizer. These two steps can be carried out independently as separate steps or sequentially in the same equipment. It is also possible for the thermoplastic elastomer composition according to the invention to be prepared in a single step, with the TPV, the polyester block copolymer and the compatibilizer being introduced simultaneously into the extruder and be blended further with the additives customarily employed by one skilled in the art. It is also possible to prepare a TPV in a first step, which is subsequently blended with a compatibilizer in the same extruder. Next, the resulting TPV masterbatch can be blended with the polyester block copolymer.

The thermoplastic elastomer composition according to the invention can for instance be blended with one or more polymers chosen from styrene-butadiene-styrene rubber (SBS), styrene-ethylene/styrene-butadiene block copolymers (SEBS), styrene-propylene-styrene terpolymers (SPS), styrene-isopropylene-styrene terpolymers (SIPS), polyvinyl chloride, polycarbonate, acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymers, polybutylene terephthalate, polypropylene, styrene-acrylonitrile copolymers, styrene-maleic anhydride copolymers, polyphenylene oxide, or polyethylene. This for instance involves adding 1-40 parts of the above-mentioned polymers relative to the parts of the total composition (a+b+c). Preferably, 1-20 parts of the above-mentioned polymers are added relative to the parts of the total composition (a+b+c).

The invention also relates to molded articles that contain the thermoplastic elastomer composition according to the invention. The invention particularly relates to molded articles comprising a substrate part and a part that comprises the thermoplastic elastomer according to the invention whereby the parts are being adhered. It has been found that the thermoplastic elastomer composition according to the invention exhibits particularly good adhesion to both polar and apolar substrates. Preferably, the adhesion between the thermoplastic elastomer composition according to the invention and the substrate is such that cohesive failure takes place, both when the substrate is polar and when it is apolar. Cohesive failure takes place when the adhesion between the thermoplastic elastomer composition according to the invention and the substrate is stronger than the thermoplastic elastomer composition.

The molded articles can be prepared using processing methods customarily

WO 02/055599

PCT/NL02/00006

- 7 -

employed by one skilled in the art, examples being co-extrusion, blow molding of two or more components, injection molding of two or more components, robotic extrusion, or injection overmolding.

- 5 The thermoplastic elastomer composition according to the invention can for instance be used in door profiles, wire & cables, hoses, dashboard films, window encapsulation and soft touch grips.

The invention will be elucidated with reference to the following examples, without being limited thereto.

- 10 The materials used in the examples are the following:
 Arnitel™ EM400 (38 Shore D copolyether ester, DSM)
 Arnitel™ EM550 (55 Shore D copolyether ester, DSM)
 Arnitel™ EM630 (63 Shore D copolyether ester, DSM)
 TPV40 (40 Shore A PP-EPDM-oil TPV)
- 15 Lotader™ AX8840 (GMA functionalized PE, Elf Atochem)
 Lotader™ AX8860 (terpolymer of ethylene, acrylic ester and glycidyl methacrylate (GMA), Elf Atochem)
 Lotader™ AX8930 (GMA functionalized acrylate terpolymer, Elf Atochem)
- 20 The measurements in the examples were carried out using the following tests:
 Hardness DIN 53505
 Mechanical properties ISO 37
 Compression set ISO 815

25 Example 1

TPV40 is produced by melt blending 45% EPDM, 10% PP, 35% paraffinic oil, 0.5% phenolic resin, 0.5% stannous chloride and 0.5% stabilizer on a 40mm co-rotating twin screw extruder at a melt temperature of 250°C.

- 30 In a second step the thermoplastic elastomer composition is produced by melt blending the TPV40 with a copolyether ester (Arnitel™ EM400) and an epoxy functionalized compatibilizer (Lotader™ 8860) on a 30mm co-rotating twin screw extruder at a melt temperature of 230°C.

The adhesion properties are tested by co-extruding 1 mm strip of the thermoplastic elastomer composition on top of different substrates (2mm of

polycarbonate, ABS and polypropylene) at a temperature of 220°C. The adhesion after co-extrusion is evaluated by ranking the peel strength and is classified as either no, poor or strong adhesion and the type of failure is classified as either adhesive or cohesive.

5 The mechanical properties and adhesion results are shown in table 1.

Comparative example A

10 The same procedure as in example 1 is followed but instead of an epoxy functionalized compatibilizer no compatibilizer is used.
The mechanical properties and adhesion results are shown in table 1.

Comparative example B

15 The same procedure as in example 1 is followed but no copolyether ester is added.
The mechanical properties and adhesion results are shown in table 1.

Comparative example C

20 The same procedure as in example 1 is followed but no TPV-40 is added.
The mechanical properties and adhesion results are shown in table 1.

Table 1

	A	B	C	1
Composition				
Arnitel™ EM400	50%		90%	50%
TPV-40	50%	90%		40%
Lotader™ AX8860		10%	10%	10%
Mechanical properties				
Hardness [Shore A]	75	41	96	75
Tensile strength [Mpa]	1.3	3.9	14.1	6.5
Elongation [%]	95	310	510	330
Adhesion onto PC	Poor	No	Strong	Strong
Type of failure	Adhesive	Adhesive	Cohesive	Cohesive
Adhesion onto ABS	Poor	No	Strong	Strong
Type of failure	Adhesive	Adhesive	Cohesive	Cohesive
Adhesion onto PP	Poor	Strong	No	Strong
Type of failure	Adhesive	Cohesive	Adhesive	Cohesive

5 From table 1 it is clear that in comparative examples A, B and C there is no or poor adhesion to polar and apolar substrates. The type of failure is in most cases adhesive instead of cohesive. In example 1 very good adhesion to polar and apolar substrates was found, while the type of failure was cohesive in every case.

10

Examples 2 to 6

TPV40 is produced by melt blending 45% EPDM, 10% PP, 35% paraffinic oil, 0.5% phenolic resin, 0.5% stannous chloride and 0.5% stabilizer on a 40mm co-rotating twin screw extruder at a melt temperature of 250°C. In the

same extrusion step the copolyether ester (Arnitel™EM400) and an epoxy functionalized compatibilizer (Lotader™ AX8930) are added in different concentrations.

- The adhesion properties are tested by injection molding
- 5 30 x 30 x 2mm plaques of the thermoplastic elastomer composition against the small side of 30 x 30 x 2mm plaques of different substrates (polycarbonate, ABS and polypropylene) at a temperature of 240°C. The final part is 60 x 60 x 2 mm. The adhesion after injection molding is evaluated by cutting test bars across the interface and measuring the mechanical strength of the 2K test bar. Besides the
- 10 adhesion strength, the type of failure is classified as either adhesive or cohesive.
- The mechanical and adhesion properties are shown in table 2.

Table 2

	2	3	4	5	6
Composition					
Amitel™ EM400	60	50	40	30	20
TPV-40	25	35	45	50	60
Lotader™AX8930	15	15	15	20	20
<i>Mechanical properties</i>					
Hardness [Shore A]	80	75	68	63	55
Tensile strength [Mpa]	7.9	6.7	5.0	4.7	4.0
Elongation [%]	490	375	280	200	180
C. set 72h/23°C [%]	29	30	30	31	31
C. set 22h/70°C [%]	46	48	51	48	45
Adhesion to PC [Mpa]	5.9	5.0	3.7	3.4	2.9
Type of failure	Cohesive	Cohesive	Cohesive	Cohesive	Cohesive
Adhesion to ABS [Mpa]	5.1	4.3	3.1	2.6	2.1
Type of failure	Cohesive	Cohesive	Cohesive	Cohesive	Cohesive
Adhesion to PP [Mpa]	5.6	4.9	3.8	3.7	3.1
Type of failure	Cohesive	Cohesive	Cohesive	Cohesive	Cohesive

Table 2 shows that the use of a larger amount of Amitel™EM400
 5 in the thermoplastic elastomer composition according to the invention results in
 stronger adhesion to both the polar and the apolar substrates. In all cases the
 type of failure is cohesive.

Examples 7 to 9

10 TPV40 is produced by melt blending 45% EPDM, 10% PP, 35%
 paraffinic oil, 0.5% phenolic resin, 0.5% stannous chloride and 0.5% stabilizer on
 a 40mm co-rotating twin screw extruder at a melt temperature of 250°C. In the

same extrusion step the epoxy functionalized compatibilizer (Lotader™ AX8930) is added.

In a second step the thermoplastic elastomer composition is produced by melt blending TPV-40 (including an epoxy functionalized compatibilizer, Lotader™ AX8840) with different copolyether esters (Arnitel™ EM400, EM550, EM630) on a 30mm co-rotating twin screw extruder at a melt temperature of 230°C.

The adhesion properties are tested by injection molding 2mm plaques of the thermoplastic elastomer composition against 2mm plaques of different substrates (polycarbonate, ABS, polypropylene, Arnitel™ EM 550 and polybutylene terephthalate) at a temperature of 240°C. The adhesion after injection molding is classified as no, poor or strong adhesion. In addition, the type of failure is classified as either adhesive or cohesive.

The mechanical and adhesion properties are shown in table 3.

Table 3

	7	8	9
Composition			
Arnitel™EM400	50		
Arnitel™ EM550		50	
Arnitel™ EM630			50
TPV-40	40	40	40
Lotader™AX8930	10	10	10
Mechanical properties			
Hardness [Shore A]	75	86	93
Tensile strength [Mpa]	4.9	5.8	7.0
Elongation [%]	370	300	220
Adhesion to PC	Strong	Strong	Strong
Type of failure	Cohesive	Cohesive	Cohesive
Adhesion to ABS	Strong	Strong	Strong
Type of failure	Cohesive	Cohesive	Cohesive
Adhesion to PBT	Strong	Strong	Strong
Type of failure	Cohesive	Cohesive	Cohesive
Adhesion to Arnitel™EM550	Strong	Strong	Strong
Type of failure	Cohesive	Cohesive	Cohesive
Adhesion to PP	Strong	Strong	Strong
Type of failure	Cohesive	Cohesive	Cohesive

Table 3 shows that the mechanical properties are influenced by
5 the use of different types of Arnitel™. The adhesion properties, however, are
strong for all the substrates. In all cases cohesive adhesion is obtained.

C L A I M S

1. Thermoplastic elastomer composition, characterized in that the composition contains:
 - 5 a. a dynamically vulcanized thermoplastic elastomer containing a polypropylene polymer and an at least partly dynamically vulcanized rubber
 - b. a thermoplastic polyester block copolymer
 - c. a compatibilizer.
- 10 2. Thermoplastic elastomer composition according to claim 1, characterized in that the composition contains 20-80 parts (a), 80-20 parts (b) and 1-40 parts (c), the sum of the parts (a+b+c) being 100.
3. Thermoplastic elastomer composition according to either of claims 1-2, characterized in that the composition contains 30-70 parts (a), 70-30
- 15 parts (b) and 5-20 parts (c), the sum of parts (a+b+c) being 100.
4. Thermoplastic elastomer composition according to claim 1, characterized in that the polypropylene polymer is a propylene homo- or copolymer.
5. Thermoplastic elastomer composition according to claim 1, characterized in that the rubber is an EPDM or EPM copolymer.
- 20 6. Thermoplastic elastomer composition according to claim 1, characterized in that the at least partly dynamically vulcanized rubber has a gel content that is higher than 80%.
7. Thermoplastic elastomer composition according to claim 6, characterized in that the at least partly dynamically vulcanized rubber has a gel content
- 25 that is higher than 95%.
8. Thermoplastic elastomer composition according to claim 1, characterized in that the thermoplastic polyester block copolymer is a polyether ester block copolymer.
9. Thermoplastic elastomer composition according to claim 1, characterized
- 30 in that the compatibilizer is a functionalized polymer.
10. Thermoplastic elastomer composition according to claim 9, characterized in that the functionalized polymer is an epoxy or acid functionalized polymer.
11. Thermoplastic elastomer composition according to claim 10,
- 35 characterized in that the epoxy functionalized polymer is an epoxy-

WO 02/055599

PCT/NL02/00006

- 15 -

- functionalized olefin polymer.
12. Molded article that contains the thermoplastic elastomer composition according to any one of claims 1-11.
13. Molded article comprising a substrate part and a part that comprises the thermoplastic elastomer composition according to any of claims 1-11
- 5 whereby the parts are being adhered.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
18 July 2002 (18.07.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/055599 A3

- (51) International Patent Classification: C08L 23/00, 67/00, 23/16 (81) Designated States (national): AF, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KL, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (21) International Application Number: PCT/NL.02/00006 (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GL, GM, KI, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- (22) International Filing Date: 7 January 2002 (07.01.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/756,290 9 January 2001 (09.01.2001) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): DSM N.V. [NL/NL]; Het Overloot 1, NL-6411 TE Heerlen (NL).
- (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): WILLEMS, Edwin [NL/NL]; Rolandsweg 8, NL-6136 BV Sittard (NL); SADEGHI, Mohammad, Reza [US/US]; 70 Holland Woods Road, Leominster, MA 01453 (US).
- (74) Agent: DORRESTIJN, Antoon. DSM Patents & Trade-marks, P.O. Box 9, NL-6160 MA Geleen (NL).
- Published: — with international search report before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- (88) Date of publication of the international search report: 3 October 2002
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/055599 A3

(54) Title: THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION AND MOLDED ARTICLES MADE THEREOF

(57) Abstract: The subject invention relates to a thermoplastic elastomer composition that contains a dynamically vulcanized thermoplastic elastomer (a) on the basis of a polypropylene polymer and an at least partly dynamically vulcanized rubber, a thermoplastic polyester block copolymer (b) and a compatibilizer (c). The rubber is preferably an EPDM or EPM copolymer. The thermoplastic polyester block copolymer is preferably a polyether ester block copolymer. The thermoplastic elastomer composition according to the invention for instance contains 20-80 parts (a), 80-20 parts (b), and 1-40 parts (c), the sum of the parts (a+b+c) being 100. The thermoplastic elastomer composition according to the invention also relates to molded articles that contain the thermoplastic elastomer composition.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/NL 02/00006		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L23/00 C08L67/00 C08L23/16		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
	Relevant to claim No.	
A	EP 0 659 825 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 28 June 1995 (1995-06-28) the whole document ---	1-13
A	EP 0 119 150 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 19 September 1984 (1984-09-19) claim 1 ---	1
A	WO 00 52094 A (DOW CHEMICAL CO) 8 September 2000 (2000-09-08) claim 1 ---	1
A	EP 0 875 534 A (DSM NV) 4 November 1998 (1998-11-04) the whole document --- -/-	1-13
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document not published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 6 August 2002	Date of mailing of the international search report 14/08/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentlaan 2 NL - 2208 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Van Golde, L	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/NL 02/00006		
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 149 589 A (NARITOMI MASANORI ET AL) 22 September 1992 (1992-09-22) cited in the application the whole document -----	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family membersInternational Application No.
PCT/NL 02/00006

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0659825	A	28-06-1995	DE 4343587 A1 EP 0659825 A2	22-06-1995 28-06-1995
EP 0119150	A	19-09-1984	BR 8400968 A CA 1247277 A1 DE 3464256 D1 EP 0119150 A1 JP 59176344 A US 4558096 A	23-10-1984 20-12-1988 23-07-1987 19-09-1984 05-10-1984 10-12-1985
WO 0052094	A	08-09-2000	AU 2626100 A BR 0010270 A CN 1342185 T EP 1165685 A1 WO 0052094 A1	21-09-2000 22-01-2002 27-03-2002 02-01-2002 08-09-2000
EP 0875534	A	04-11-1998	EP 0875534 A1 DE 69803448 D1 EP 0977806 A1 JP 2001523294 T WO 9850465 A1 US 6300418 B1	04-11-1998 28-02-2002 09-02-2000 20-11-2001 12-11-1998 09-10-2001
US 5149589	A	22-09-1992	JP 2888305 B2 JP 3100045 A	10-05-1999 25-04-1991

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH, GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,R U,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

Fターム(参考) 4J002 AE055 BB123 BB15W BG034 BN034 CF10X GJ01